

Etude structurale d'un pyrochlore non stoechiométrique et désordonné contenant Bi(III) et Bi(V)

JACQUES TREHOUX, FRANCIS ABRAHAM, ET DANIEL THOMAS

Laboratoire de Cristallogimie, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, B.P. 40-59650 Villeneuve d'Ascq, France

Received December 6, 1976; in revised form February 4, 1977

The formula of the compound $[K_{1.14}Bi_{0.37}^{III}][Bi_{0.27}^{III}Bi_{1.73}^{V}][O_{4.9}OH_{1.1}]OH_{0.8}$ has been established by means of analytical methods and least-squares refinement of the structure based upon X-ray powder diffraction data. This nonstoichiometric pyrochlore-type compound ($a = 10.965(1) \text{ \AA}$) is highly disordered: A fraction of the $16d$ positions of S.G. $Fd3m$ is occupied by K^+ and Bi^{3+} ions and a fraction of the $48f$ positions by O^{2-} and OH^- ions; furthermore, octahedral sites are shown to accommodate both Bi^{3+} and Bi^{5+} ions. It is suggested that the use of $32e$ (rather than $8b$) positions for anions can account for an upper limit of the $16d$ positions occupancy factor.

Les composés de structure pyrochlore, de formule générale $A_2B_2X_7$, constituent une famille qui a fait l'objet, ces dernières années, d'un très grand nombre d'études. Certaines phases présentent une non stoechiométrie définie: $A_2B_2X_6$ ($Ag_2Sb_2O_6$ (1)), AB_2X_6 ($TiNb_2O_5F$ (2)), AB_2X_7 ($KTaWO_6$, H_2O (3)). Peu nombreux sont les composés pyrochlores présentant une non stoechiométrie variable; celle-ci affecte les anions X dans $Pb_2Ru_2O_{7-x}$ (4), ou les cations A dans $H_{1+x}(H_2O)Ta_{1+x}W_{1-x}O_6$ (5). Plus rares encore sont ceux où elle affecte plusieurs sites cristallographiques comme c'est le cas dans $Pb_{2-x}(Ti, Ta)_2O_{7-y}$ (6). Le plus souvent B est un élément de transition. Cependant, certains antimonates(V), stannates(IV) et plombates(IV) adoptent ce type structural. Récemment (7), les auteurs ont préparé de nouveaux pyrochlores contenant du bismuth à un degré d'oxydation supérieur à 3; l'existence de l'ion Bi^{4+} , parfois évoquée, n'ayant jamais été prouvée, ces composés contiennent vraisemblablement l'ion Bi^{5+} caractérisé, par exemple, dans $KBiO_3$ (8), Li_3BiO_4 (9), Li_7BiO_6 (10). Les problèmes posés par la coexistence de cet ion avec Bi^{3+} et l'hypothèse (7) de la présence de ce dernier dans un environnement oxygéné octaédrique nous ont incités à entreprendre l'étude d'un de

ces composés. L'établissement de la formule cristallogimie a nécessité, en raison de la non stoechiométrie, l'obtention de résultats analytiques précis et une étude structurale approfondie.

Partie Experimentale

Analyse chimique

La teneur en potassium est déterminée par spectrophotométrie de flamme, en tenant compte des interférences possibles des anions et des cations présents dans la solution. La détermination du pouvoir oxydant est effectuée par iodométrie, par comparaison avec un témoin ayant subi le même traitement; cette méthode a été préférée au dosage du permanganate formé au sein d'une solution de sels manganéux, en raison de sa rapidité et de la reproductibilité des résultats.

Après réduction par l'eau oxygénée en milieu nitrique dilué, la teneur totale en bismuth est déterminée par complexométrie à l'aide de l'E.D.T.A.

Le dosage de l'oxygène n'a pas été effectué, mais la quantité d'oxygène actif a été déterminée en mettant à profit l'instabilité du composé: sa pyrolyse, à $450^\circ C$, sous azote desséché et désoxygéné, permet, d'une part, de

mesurer la perte de masse subie par l'échantillon et, d'autre part, de mettre en évidence la présence d'eau dans les gaz de pyrolyse; cette eau peut être pesée, après condensation, lors d'une décomposition effectuée dans un tube scellé sous vide, mais, en raison de sa médiocre précision, cette technique est essentiellement utilisée comme moyen de vérification.

Etude cristallographique et structurale

Le paramètre de la maille est affiné à partir des mesures recueillies au moyen d'une chambre Guinier de Wolff étalonnée par KCl ($a = 6.2931 \text{ \AA}$ à 25°C). La masse volumique est mesurée par la méthode de Barker (11).

En l'absence de monocristaux, les intensités sont mesurées sur poudre, à l'aide d'un diffractomètre manuel Siemens, équipé d'un monochromateur arrière en graphite réglé sur la radiation $K\alpha$ du cuivre. L'épaisseur de l'échantillon est suffisante (1 mm) pour s'affranchir des effets de l'absorption. Après tamisage du produit à 400 "mesh," l'absence d'orientation préférentielle est vérifiée. L'échantillon est, néanmoins, animé d'un mouvement de rotation uniforme dans son plan et d'oscillation autour de l'axe du goniomètre pendant toute la durée des mesures. La zone angulaire de mesure ($25^\circ < 2\theta < 126^\circ$) est explorée par pas de 0.02° et le temps de comptage, pour chaque pas, est de 0.2 min. Le fond continu est mesuré aux endroits où n'apparaît, sans ambiguïté, que sa seule contribution; il est ensuite estimé, de part et d'autre des raies, par interpolation linéaire.

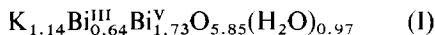
L'affinement des paramètres de position et de température des atomes est réalisé à l'aide d'une adaptation en Algol (12) du programme SFSL5 de Prewitt (13), l'affinement étant effectué sur les intensités afin de pouvoir tenir compte des réflexions non résolues. Aucun schéma de pondération n'a été employé. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux de

Cromer et Waber (14). Les coefficients de dispersion anormale du bismuth et du potassium sont issus des travaux de Cromer et Libermann (15).

Etablissement de la formule

Le composé étudié est une poudre brun noir, préparée par oxydation d'une solution nitrique à 5% de nitrate de bismuth (Prolabo R.P.). L'oxydant est l'hypochlorite de potassium obtenu par barbotage de chlore dans une solution de potasse (Merck 0.002% Na) de façon que le milieu réactionnel ait la composition suivante: $\text{ClO}^- : 0.375 \text{ M}$, et $\text{KOH} : 1.3 \text{ M}$.

Les résultats de l'analyse des éléments de cette préparation sont rassemblés dans le Tableau I, où figurent également la teneur en oxygène calculée à partir de Bi et de K et celle en oxygène "actif" (sous forme O^{2-} et OH^-) déduite de la perte de masse lors de la pyrolyse (6.91%) et du pouvoir oxydant. L'importance de ce dernier est telle qu'il ne pourrait être attribué à Bi^{4+} uniquement. Nakamura *et al.* (16) ont tenté, par des mesures physiques (conductibilité électrique, magnétisme, ...) de mettre cet ion en évidence: ils n'ont pu parvenir à une certitude. Aussi, dans le cas présent, en l'absence de telles données, les auteurs ont admis que le caractère oxydant est dû, en totalité, à Bi^{5+} , l'excès de bismuth se trouvant au degré III. Si, comme pour l'ensemble des composés de type pyrochlore, la maille, de paramètre $a = 10.965(1) \text{ \AA}$, contient huit groupements formulaires, la masse spécifique mesurée ($d = 6.58(4) \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) correspond à une masse molaire de 653 g et permet de proposer la formule brute suivante:

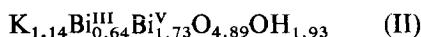


dans l'hypothèse où le réseau contient de l'eau à l'état moléculaire. Le produit étant préparé

TABLEAU I
RÉSULTATS DE L'ANALYSE CHIMIQUE

At.	K	Bi(III)	Bi(V)	O	O _{actif}	H ₂ O	Σ
%	6.8 ₅	20.6 ₅	55.3	10.1 ₃	4.2 ₄	2.6 ₇	99.8 ₇

en milieu basique, l'eau recueillie au cours de la pyrolyse peut aussi provenir de l'oxydation d'ions OH^- ; dans ce cas, la formule s'écrit :



L'interprétation de la décomposition thermique, actuellement en progrès, fait appel à une oxydo réduction interne entre les ions OH^- et Bi^{5+} : c'est donc la formule (II) qui sera retenue pour la suite du travail.

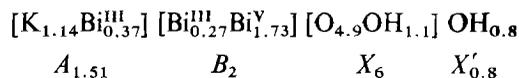
Étude structurale

Sleight (17), Pannetier et Lucas (18) ont montré que le réseau pyrochlore d'un composé $A_2B_2X_6X'$ peut être considéré comme résultant de l'imbrication de deux sous-réseaux B_2X_6 et A_2X' relativement indépendants l'un de l'autre. Le sous-réseau B_2X_6 est constitué par un enchaînement d'octaèdres liés par des sommets, dégageant des cavités susceptibles d'accueillir les groupements A_2X' de l'autre sous-réseau.

Dans une vue moins synthétique, les ions A , B , et X' occupent les positions $16d$ ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), $16c$ (0, 0, 0) et $8b$ ($\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8}$) du groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ (origine B_0 de Sleight (17)), alors que les anions X sont dans les sites $48f$ ($x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}$) caractérisés par le paramètre variable x . La formule ci-dessus montre que le composé présente une légère non stoechiométrie affectant les anions. Pannetier (19) a montré que, pour l'essentiel, la structure pyrochlore doit sa stabilité à l'énergie électrostatique du sous-réseau B_2X_6 ; il paraît donc raisonnable d'admettre que, dans le composé étudié, le réseau oxygéné octaédrique et les sites des cations B sont occupés en totalité; c'est d'ailleurs une règle générale qui ne possède, à notre connaissance, qu'une seule exception (20). Ce sont les ions Bi^{5+} , de plus petit rayon et de plus forte charge, qui constituent la majeure partie des ions B , mais, leur totalité n'y suffisant pas, une partie des ions A doit être sollicitée. La compétition entre K^+ et Bi^{3+} devrait être favorable au second, en raison de son rayon plus faible ($r \text{Bi}^{3+}(\text{VI}) = 1.02 \text{ \AA}$ (21)) et de sa charge plus importante. Néanmoins, il est exceptionnel que des cations de la taille de Bi^{3+} occupent, même partiellement, un site octaédrique; c'est sans doute à cette occupation, ainsi qu'à la

présence de l'ion volumineux K^+ dans les positions $16d$, qu'il faut attribuer le paramètre important de la maille. L'excès de Bi^{3+} non utilisé dans les sites octaédriques constitue, avec K^+ , l'ensemble des ions A .

La formule cristallographique s'écrit alors :



Elle met en évidence la non stoechiométrie affectant les sites A , le désordre possible des cations dans les sites A et B et la présence d'ions OH^- dans le réseau B_2X_6 comme c'est le cas dans $\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ (22).

Cette répartition a été éprouvée par l'affinement de la structure. L'absence de raies de surstructure implique la présence du désordre, au moins parmi les cations métalliques. Les extinctions relevées indiquent que le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, commun à l'ensemble des composés pyrochlores cubiques, est le plus vraisemblable. Néanmoins, la présence des ions Bi^{3+} , dont la paire non liée $6s^2$ peut être douée d'activité stéréochimique, pourrait entraîner une déformation indécélable aux rayons X . Des essais d'optique non linéaire sur poudre permettent de déterminer que le signal de second harmonique émis par l'échantillon est inférieur ou égal à $1/10000^e$ du signal du quartz. Il est possible de conclure, presque avec certitude, que le groupe d'espace est centrosymétrique. Ce résultat renforce les présomptions en faveur du groupe $Fd\bar{3}m$.

Les ions A , B , X , et X' occupant les positions définies plus haut, l'affinement porte sur le paramètre de position x ($48f$) et les coefficients d'agitation thermique isotrope des ions dans les sites $16c$, $16d$, et $48f$. Les tentatives d'affinement de B ($8b$) entraînent la divergence du processus; ce coefficient a donc été fixé à 2 \AA^2 , valeur qui paraît raisonnable compte tenu des travaux antérieurs et de la taille du site qui permet une vibration importante. Les valeurs de l'indice $R = \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}| / \sum I_{\text{obs}} = 0.047$, de $x = 0.324(4)$, de B ($16d$) = $2.1(2)$, B ($16c$) = $0.07(6)$, et B ($48f$) = $1(1)$ indiquent que le modèle proposé est vraisemblablement correct.

Afin d'éprouver les résultats de l'analyse chimique, l'affinement simultané du taux d'occupation du site $16d$ a été réalisé: l'indice

R diminue légèrement (0.045), mais l'augmentation du taux d'occupation et du coefficient $B(16d)$ ôte au résultat toute signification. D'autre part, le transfert d'atomes des sites $16c$ vers les sites $16d$ provoque une augmentation rapide de R , due à une sous estimation de l'intensité calculée des réflexions impaires (les contributions des deux sites ont alors des signes opposés); les hypothèses concernant la présence au sein des sites $16c$, soit de lacunes, soit d'ions de faible pouvoir diffractant comme K^+ peuvent donc être écartées.

La distance entre les sites $16d$ et $8b$ (2.37 Å) est compatible avec la présence de Bi^{3+} dans les premiers (21), mais semble trop petite pour une liaison $K-O$; ce phénomène a déjà été noté par Darriet *et al.* (3) à propos de $KTaWO_6 \cdot H_2O$, et Goodenough *et al.* (23) dans $KTa_2O_5F \cdot H_2O$. Il est alors intéressant d'envisager l'occupation par les ions X' d'un site de moindre symétrie proche de $8b$. Aucune réflexion supplémentaire ($h = 4n, k = 4n, l = 4n + 2$) n'a été observée dans le spectre, mais cela peut être attribué au faible pouvoir diffractant des ions OH^- . L'utilisation de sites $96g$ et $48f$ montre une diminution de R assez importante (R vaut respectivement 0.039 et 0.041), cependant, les distances $A-X'$ calculées dans ces cas ne sont pas satisfaisantes. L'utilisation d'un site $32e$ (y, y, y) permet une diminution significative de R pour $y_1 = 0.35$ ($R = 0.038$) et $y_2 = 0.41$ ($R = 0.037$). Les valeurs du rapport \mathcal{R} préconisé par Hamilton (24) ($\mathcal{R}_1 = 1.236$; $\mathcal{R}_2 = 1.270$) indiquent que ces hypothèses peuvent être retenues de préférence à l'hypothèse $8b$. L'introduction des réflexions dont l'intensité est trop faible pour être mesurée ne modifie pas les résultats de l'affinement ($R = 0.039$) (Tableaux II et III). Les positions $32e$ forment un tétraèdre régulier

autour du site $8b$, ce qui entraîne l'existence de deux types de distances $A-X'$. Pour $y_1 = 0.35$, une des distances $A-X'$ vaut 2.85(11) Å, et les trois autres 2.26(11) Å. Ces valeurs sont compatibles avec des longueurs $K-O$ et $Bi^{3+}-O$ respectivement, mais il est difficile de retenir cette solution parce que le potassium occupe plus du quart des sites $16d$. Par contre, lorsque $y_2 = 0.41$, trois distances de 2.67(11) Å sont susceptibles de représenter la moyenne des liaisons $K-O$ et $Bi^{3+}-O$; la dernière, de 1.71(11) Å est beaucoup trop courte pour une liaison métal-oxygène, mais peut être associée à une lacune du site $16d$. Dans ce cas, le rapport (lacunes/sites occupés) vaut $\frac{1}{3}$; or, les résultats de l'analyse d'une dizaine de composés montrent que le nombre de cations A par formule est au maximum égal à 1.5; c'est donc cette dernière hypothèse qui permet de justifier une des limites de la non stoechiométrie qui sera retenue.

Discussion

Quelle que soit la position retenue pour les ions X' , $8b$, ou $32e$, il semble que le modèle proposé sur la base des considérations de rayon, de charge et de stabilité soit correct. L'occupation totale des sites $16c$ et partielle des sites $16d$ se trouve confirmée mais la question de la non stoechiométrie affectant les ions OH^- reste posée. En effet, leur répartition entre les positions $48f$ et $8b$ est fortement affectée par une faible variation de la masse molaire, donc de la masse volumique; une sous-estimation de celle-ci de 2% conduit à une formule du type $(K_x Bi_y^{III})(Bi^{III}, Bi^V)_2(O_5 OH)-OH$. Une telle répartition modifie le taux d'occupation des sites $16d$ mais, comme nous l'avons vu précédemment, la corrélation entre

TABLEAU II
RÉSULTATS DE L'AFFINEMENT

Atome	Site	x	y	z	B (Å ²)
Bi^{III}, Bi^V	$16c$	0	0	0	0.06(3)
Bi^{III}, K	$16d$	0.5	0.5	0.5	1.95(14)
O, OH	$48f$	0.324(2)	0.125	0.125	1.5(8)
OH	$32e$	0.410(10)	0.410	0.410	2.0

TABLEAU III
INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES

<i>h k l</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{cal}	<i>h k l</i>	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{cal}
3 1 1	42.5	52.2	9 3 3		
2 2 2	197.1	212.0	7 7 1		
4 0 0	100.0	103.8	7 5 5	80.9	81.9
3 3 1	20.9	22.9	10 0 0		
4 2 0	—	0.0	8 6 0	—	0.0
4 2 2	—	2.4	10 2 0		
5 1 1			8 6 2	—	1.3
3 3 3	44.3	50.6	9 5 1		
4 4 0	300.9	291.7	7 7 3		
5 3 1	80.7	85.7	10 2 2		
6 0 0			6 6 6	397.1	407.7
4 4 2	—	0.0	10 4 0		
6 2 0	—	0.0	8 6 4	—	0.0
5 3 3			10 4 2	—	0.1
6 2 2	470.5	465.7	11 1 1		
4 4 4	125.1	122.9	7 7 5	46.8	51.8
7 1 1			8 8 0	100.3	103.6
5 5 1	80.8	88.9	11 3 1		
6 4 0	—	0.0	9 7 1		
6 4 2	—	0.0	9 5 5	142.3	134.4
7 3 1			10 4 4		
5 5 3	105.5	114.2	8 8 2	—	0.0
8 0 0	91.7	95.2	10 6 0		
7 3 3	21.4	20.2	8 6 6	—	1.0
8 2 0			11 3 3		
6 4 4	—	0.0	9 7 3		
8 2 2			10 6 2	493.2	486.0
6 6 0	—	4.2	12 0 0		
7 5 1			8 8 4	254.6	258.1
5 5 5			11 5 1		
6 6 2	392.7	379.6	7 7 7	77.7	65.7
8 4 0	296.1	293.0	12 2 0	—	0.0
9 1 1			12 2 2		
7 5 3	89.1	89.3	10 6 4	—	1.8
8 4 2	—	0.0	11 5 3		
6 6 4	—	0.4	9 7 5	86.1	89.0
9 3 1	61.6	60.0	12 4 0	170.1	182.6
8 4 4	259.5	262.3			

ce taux et le coefficient *B* ne permet pas d'apporter une réponse. Cette formulation permet d'apparenter les bismuthates(V) de structure pyrochlore aux antimoniates(V) comme Na₂Sb₂O₅(OH)₂. Toutefois, comme le montrera l'étude de l'évolution thermique, l'existence et la stabilité du composé ne paraissent pas liées à la présence d'ions OH⁻ en quantité stoechiométrique.

A part la distance (K,Bi)–OH dont le cas a été évoqué plus haut, les distances M–(O–OH) calculées à partir de la valeur *x* = 0.324 des

atomes situés en 48*f* appellent quelques commentaires. Quand *M* = Bi³⁺ ou Bi⁵⁺, la distance vaut 2.11(1) Å: la présence de Bi³⁺ ne paraît pas produire une augmentation de la distance métal–oxygène dans un octaèdre puisqu'elle est en accord avec les rayons ioniques de Bi⁵⁺(VI) et O²⁻(IV) (21) et la valeur déduite par Zemann (8) de l'étude structurale de KBiO₃. Cela peut être attribué à un caractère covalent marqué des liaisons Bi³⁺–O, qui se traduit par des distances très courtes, de 2.10 à 2.15 Å (25). Dans le cas où

$M = (K, Bi)$, la distance calculée (2.77(1) Å) acceptable pour K^+ , paraît grande pour le cation Bi^{3+} , mais la présence de lacunes dans le site 16d, qui tend à accroître les longueurs de liaisons, peut expliquer cette valeur.

L'utilisation des sites 32e pour l'anion X' entraîne un environnement des cations A pratiquement régulier puisque 6 distances $A-X$ valent 2.77(1) Å et deux distances $A-X'$ 2.67(13) Å. Le paramètre variable de l'oxygène $x = 0.324$ situe le composé vers le milieu de la zone d'existence des pyrochlores ($0.305 < x < 0.355$); proche de $x = 0.3125$, il se traduit par un environnement octaédrique des ions (Bi^{3+} , Bi^{5+}) pratiquement régulier. Cette dernière caractéristique peut paraître surprenante pour un ion comme Bi^{3+} que l'on rencontre toujours soit en coordination plus élevée, soit dans des configurations beaucoup moins symétriques. Au cours de la rédaction de cet article, nous prenons connaissance d'un travail de Cox et Sleight (26): ces auteurs, au terme d'une étude par diffraction des neutrons sur poudre, mettent en évidence, dans $BaBiO_3$ ou $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$, la présence de Bi^{3+} et Bi^{5+} dans des sites octaédriques peu déformés mais différents; les longueurs de liaisons (2.28 et 2.12 Å respectivement) sont plus importantes que la moyenne calculée dans le présent travail. Dans les deux composés, le doublet solitaire $6s^2$ de l'ion Bi^{3+} ne paraît pas doué d'activité stéréochimique, car celle-ci se traduirait par une déformation importante de l'environnement oxygéné de cet ion.

Conclusion

Cette étude montre que le composé isolé par oxydation des ions Bi^{3+} en milieu basique adopte la structure des pyrochlores $A_2B_2X_7$; elle met en évidence:

- La non stoechiométrie des ions A et, sans doute, des anions;
- L'existence d'un double désordre, affectant à la fois les ions A et B ;
- La présence d'un ion commun (Bi^{3+}) parmi ces cations;
- Enfin, la possibilité d'existence de la structure pyrochlore en faisant appel à deux états d'oxydation différents d'un même élément.

De plus, l'utilisation de sites 32e, plutôt que 8b, permettrait de rendre compte d'une limite supérieure à l'occupation des sites 16d.

L'interprétation de l'évolution thermique de ce composé, actuellement en progrès, révèle d'autres phénomènes inédits, dont l'oxydo-réduction interne évoquée précédemment.

Remerciements

Nous remercions vivement M. Le Person pour les essais d'optique non linéaire réalisés au CNET de Bagneux.

References

- A. W. SLEIGHT, *Mater. Res. Bull.* **4**, 377 (1969).
- J. L. FOURQUET, C. JACOBINI, ET R. DE PAPE, *Mater. Res. Bull.* **8**, 393 (1973).
- B. DARRIET, M. RAT, J. GALY, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 1305 (1971).
- J. M. LONGO, P. M. RACCAH, ET J. B. GOODENOUGH, *Mater. Res. Bull.* **4**, 191 (1969).
- M. HERVIEU, C. MICHEL, ET B. RAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3939 (1971).
- G. DESGARDIN, M. HERVIEU, ET B. RAVEAU, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2121 (1969).
- J. TREHOUX, F. ABRAHAM, ET D. THOMAS, *C. R. Acad. Sci.* **281**, 379 (1975).
- J. ZEMANN, *Mineral. Petrog. Mitt.* **1**, 361 (1950).
- G. BLASSE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **331**, 44 (1964).
- J. HAUCK, *Z. Naturforsch. B* **24**, 1067 (1969).
- W. W. BARKER, *J. Appl. Crystallogr.* **5**, 433 (1972).
- J. TREHOUX ET G. NOWOGROCKI, Programme non publié (1972).
- C. T. PREWITT, SFLS 5, Oak Ridge National Laboratory Report, ORNL—TM 305 (1966).
- D. T. CROMER ET J. T. WABER, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
- D. T. CROMER ET LIBERMAN, *J. Chem. Phys.* **53**, 1898 (1970).
- T. NAKAMURA, S. KOSE, ET T. SATA, *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 1284 (1971).
- A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.* **7**, 1704 (1968).
- J. PANNETIER ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **5**, 797 (1970).
- J. PANNETIER, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 583 (1973).

20. J. C. BEYS, A. VEDRINE, ET J. P. BESSE, *C. R. Acad. Sci.* **274**, 857 (1972).
21. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
22. M. C. MONTMORY, A. DURIF-VARAMBON, ET X. PARE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **86**, 434 (1963).
23. J. B. GOODENOUGH, H. Y. P. HONG, ET J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
24. W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr.* **18**, 502 (1965).
25. J. C. BOIVIN, J. TREHOUX, ET D. THOMAS, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **99**, 193 (1976).
26. D. E. COX ET A. W. SLEIGHT, *Solid State Commun.* **19**, 969 (1976).